

PARENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251319
(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl. C08F 4/52
C08F110/02
C08F112/08
C08F210/02
C08F297/02
// (C08F210/02
C08F212:08)

(21)Application number : 09-054595 (71)Applicant : RIKAGAKU KENKYUSHO
(22)Date of filing : 10.03.1997 (72)Inventor : KOU SHIYUUMIN
WAKATSUKI YASUO

(54) POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for polymerizing styrene or ethylene by using a divalent samarium complex.

SOLUTION: Styrene and/or ethylene is polymerized in the presence of a divalent samarium complex expressed by the formula: $[Cp^*Sm(ArO)Cp^*X(THF)_2]_n$ [X is an alkali metal ion; Cp^* is a pentamethylcyclopentadienyl ligand; ArO is an aryloxy ligand; THF is a tetrahydrofuran ligand; (n) means that the complex is a polymeric complex] or the formula: $(ArO)_2Sm(THF)_3$, preferably under a pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 5 1 3 1 9

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 9 月 2 2 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 4/52			C08F 4/52	
110/02			110/02	
112/08			112/08	
210/02			210/02	
297/02			297/02	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平 9 - 5 4 5 9 5	(71) 出願人	0 0 0 0 0 6 7 9 2 理化学研究所 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1 9 9 7) 3 月 1 0 日	(72) 発明者	侯 召民 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所 内
		(72) 発明者	若槻 康雄 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所 内
		(74) 代理人	弁理士 塩澤 寿夫 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 重合方法

(57) 【要約】

【課題】 スチレンやエチレンの重合方法を提供する。

【解決手段】 $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}) \text{Cp}^* \text{X}(\text{THF})_n]$ 。 (X はアルカリ金属イオン; Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子; ArO はアリールオキシド配位子; THF はテトラヒドロフラン配位子; n は該錯体がポリメリック錯体であることを示す) 又は式: $(\text{ArO})_2 \text{Sm}(\text{THF})_n$ (ArO は上記と同じである) で表される二価サマリウム錯体の存在下で好ましくは加圧下にスチレン及び／又はエチレンの重合を行う方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式： $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}) \text{Cp}^* \text{X}(\text{THF})_n]$ 。(式中、X はアルカリ金属イオンを示し、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、ArO はアリールオキシド配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}) \text{Cp}^* \text{X}(\text{THF})_n]$ を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す) で表される二価サマリウム錯体の存在下で常圧ないし加圧下にスチレン及び／又はエチレンの重合を行う方法。

【請求項 2】 X がカリウムイオンであり、アリールオキシド配位子が 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子又は 2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシド配位子である錯体を用いて重合を行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 スチレン及びエチレンのブロック共重合を行う請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 重合を 1,000 気圧以上の圧力下で行う請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】 式： $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_n$ (ArO はアリールオキシド配位子を示す) で表される二価サマリウム錯体の存在下で 1,000 気圧以上の圧力下にスチレン及び／又はエチレンの重合を行う方法。

【請求項 6】 アリールオキシド配位子が 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子又は 2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシド配位子である錯体を用いて重合を行う請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 スチレン及びエチレンのブロック共重合を行う請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二価サマリウム錯体を用いてスチレン及び／又はエチレンの重合を行う方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】二価ランタノイドである二価サマリウム(Sm)の錯体については、従来、 Cp^{*2-} (ペンタメチルシクロペンタジエニルアニオン) や I^- など同一の配位子を複数個有する錯体を中心に研究が進められてきた。最近、新規な配位子を有するランタノイド錯体として、ビスアリールオキシドアニオン(ArO^-) を配位子とする二価ランタノイド錯体($\text{ArO})_2\text{Ln}$ (Ln は Sm 又は Yb を示し、ArO は 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシドアニオンを示す) についての特徴ある反応性が報告され、アリールオキシド配位子がランタノイド錯体に対して有用な配位子であることが明らかにされた(Hou, Z., et al., J. Am. Chem. Soc., 117, pp.4421-4422, 1995; Yoshimura, T., et al., Organometallics, 14, pp.4858-4864, 1995; Hou, Z., et al., J. Am. Chem. Soc., 116, p.11169-11170, 1994)。しかしながら、異なる配位子を有するサマリウム錯体は配位子の再配列などによって合

成が困難であり、ほとんど研究されていない。

【0003】例えば、二価サマリウムアミド錯体 $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$ (Me: メチル基; THF: テトラヒドロフラン配位子) を二当量の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのヒドロキシアリール化合物と反応させると、対応する二価サマリウムアリールオキシド錯体 ($\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ が得られること、並びに、この錯体を I₂ と反応させるとアリールオキシド配位子を有する三価のサマリウム・ヨウ化物: ($\text{ArO})_3\text{Sm}(\text{THF})_2\text{I}$ が得られること

10 が知られている(日本化学会平成 7 年春季年会, 演題番号 3H5/43, 京都市)。これらはいずれもモノマーとして単離することができるものの、オレフィン重合などの触媒としての有用性はほとんどないことが知られている。

【0004】最近、 $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}) \text{Cp}^* \text{K}(\text{THF})_n]$ 。(式中、 Cp^* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、ArO は 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子を示す、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}) \text{Cp}^* \text{K}(\text{THF})_n]$ を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す) で表される二価のサマリウム錯体が提案された(日本化学会第 70 年春季年会、演題番号 2B114, 1996 年 3 月 29 日; 希土類 No. 28, 日本希土類学会発行, 1996 年 5 月 16 日)。しかしながら、これらの触媒がオレフィン重合に有用であることは上記の学会報告には示唆ないし教示がない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】本発明は、触媒としてサマリウム錯体を用いたスチレン及び／又はエチレンの重合方法、好ましくはスチレン及びエチレンをブロック共重合する方法を提供するものである。本発明者らは、上記の $[\text{Cp}^* \text{Sm}(\text{OAr}) \text{Cp}^* \text{K}(\text{THF})_n]$ で表されるサマリウム錯体がスチレン及び／又はエチレンの重合に有用であること、並びに、重合反応が常圧及び加圧下において進行し、特に加圧下において極めて収率よくポリスチレン及び／又はポリエチレン、好ましくはスチレン及びエチレンのブロック共重合体を製造できることを見いだした。また、本発明者らは、($\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ で表されるサマリウム錯体を用いると加圧下において効率よく上記の重合反応が進行することを見いだした。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0006】すなわち本発明は、式： $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_n$ (ArO はアリールオキシド配位子を示す) で表される二価サマリウム錯体の存在下で 1,000 気圧以上の圧力下にスチレン及び／又はエチレンの重合を行う方法を提供するものである。この発明の好ましい態様によれば、アリールオキシド配位子が 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子又は 2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシド配位子である錯体を用いて重合を行う上記の方法; 並びに、スチレン及びエチレンの共重合、好ましくはスチレン及びエチレンのブロック共重合を行う上記の方法が

提供される。

【 0 0 0 7 】また、本発明の別の態様によれば、式：
 $[\text{Cp}' \text{ Sm}(\text{OAr}) \text{ Cp}' \text{ X}(\text{THF})_2]$ 、(式中、X はアルカリ金属イオンを示し、Cp' はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、ArO はアリーールオキシド配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が $[\text{Cp}' \text{ Sm}(\text{OAr}) \text{ Cp}' \text{ X}(\text{THF})_2]$ を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す) で表される二価サマリウム錯体の存在下で常圧ないし加圧下にスチレン及び／又はエチレンの重合を行う方法が提供される。この発明の好ましい態様によれば、アリーールオキシド配位子が2,6-ジ-terf-ブチル-4-メチルフェノキシド配位子又は2,6-ジ-terf-ブチルフェノキシド配位子である錯体を用いて重合を行う上記の方法；スチレン及びエチレンの共重合、好ましくはスチレン及びエチレンのブロック共重合を行う上記の方法；並びに、重合を1,000気圧以上の圧力下に行う上記の方法が提供される。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】本発明の方法の第一の態様では、触媒として式(I)： $[\text{Cp}' \text{ Sm}(\text{OAr}) \text{ Cp}' \text{ X}(\text{THF})_2]$ 、(式中、X はアルカリ金属イオンを示し、Cp' はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示し、ArO はアリーールオキシド配位子を示し、THF はテトラヒドロフラン配位子を示し、n は該錯体が $[\text{Cp}' \text{ Sm}(\text{OAr}) \text{ Cp}' \text{ X}(\text{THF})_2]$ を繰り返し単位とするポリメリック錯体であることを示す) で表される二価サマリウム錯体を用いて、常圧又は加圧下にスチレン及び／又はエチレンの重合、好ましくはスチレン及びエチレンの共重合、さらに好ましくはスチレン及びエチレンのブロック共重合を行うことを特徴としている。

【 0 0 0 9 】また、本発明の第二の態様では、式(II)： $(\text{ArO})_2 \text{ Sm}(\text{THF})_2$ (ArO はアリーールオキシド配位子を示す) で表される二価サマリウム錯体を用いて、スチレン及び／又はエチレンの重合、好ましくはスチレン及びエチレンの共重合、さらに好ましくはスチレン及びエチレンのブロック共重合を1,000気圧以上の圧力下で行うことを特徴としている。

【 0 0 1 0 】式(I)及び式(II)の錯体において、アリーールオキシド配位子としては、好ましくは置換フェノキシドアニオンを用いることができ、置換フェノキシドアニオンとしては、例えば、ベンゼン環上に1個又は2個以上、好ましくは2個又は3個のアルキル基が置換したものをを用いることができる。ベンゼン環上の2個以上のアルキル基を有する場合、これらのアルキル基は同一でも異なってもよく、これらのアルキル基のうちの2個がそれぞれベンゼン環上の2-位及び6-位(フェノキシドのベンゼン環においてオキシド基が置換した炭素原子を1-位とする)に置換して、2,6-ジアルキル置換フェノキシドアニオンを形成していることが好ましい。

【 0 0 1 1 】ベンゼン環上の2-位及び6-位に置換するア

ルキル基としては、錯体の安定性などの観点から、イソプロピル基、terf-ブチル基、ネオペンチル基などの立体的に嵩高いC₃-C₄アルキル基を用いることが好適である。例えば、2,6-ジ-terf-ブチルフェノキシドアニオン、2,6-ジイソプロピルフェノキシドアニオン、2,6-ジネオペンチルフェノキシドアニオン、2-terf-ブチル-6-イソプロピルフェノキシドアニオン、2-terf-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオン、又は2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシドアニオンなどを用いることができる。これらのうち、ベンゼン環の2-位及び6-位がともにterf-ブチル基で置換されたフェノキシドアニオン(2,6-ジ-terf-ブチルフェノキシドアニオン)が特に好ましい。

【 0 0 1 2 】また、これらの2,6-ジアルキル置換フェノキシドアニオンのベンゼン環がさらに1個又は2個以上、好ましくは1個のアルキル基を有する場合、そのようなアルキル基としてはC₁-C₄アルキル基が好適であり、該アルキル基の置換位置としては4-位が好適である。例えば、2,6-ジアルキル置換フェノキシドアニオンのベンゼン環の4-位にメチル基やエチル基などのC₁-C₂アルキル基が導入されたフェノキシドアニオンを配位子として有する錯体は、溶解性などの観点から好ましい。より具体的には、配位子として2,6-ジ-terf-ブチル-4-メチルフェノキシドアニオンを有する錯体は本発明の方法に特に好適に使用できる。

【 0 0 1 3 】式(I)で表される錯体において、Xとしてはカリウムイオンやナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンを用いることができ、好ましくは、カリウムイオンを用いることができる。また、上記の錯体におけるnは、錯体中のCp'が架橋することにより、この錯体が $[\text{Cp}' \text{ Sm}(\text{OAr}) \text{ Cp}' \text{ X}(\text{THF})_2]$ を繰り返し単位とするポリメリック構造を有していることを示す。上記の式により示される錯体における上記繰り返し単位の数(いわゆる重合度)は特に限定されず、実質的にポリメリック構造を有するものはいずれも本発明の方法に使用できる。

【 0 0 1 4 】式(II)で表される錯体は、公知の方法(例えば、Jesorka, A. ら、日本化学会平成7年春季年会、演題番号3H5/43、京都市、1995年；Inorg. Chem., 35, pp.7190-7195, 1996)に従い、二価サマリウムアミド錯体 $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (SiMe₃:トリメチルシリル基)に二当量のヒドロキシアリーール化合物を反応させることにより容易に製造することができる。ヒドロキシアリーール化合物としては、所望のアリーールオキシド配位子に対応する化合物を用いればよく、例えば、2,6-ジ-terf-ブチル-4-メチルフェノキシドアニオンを配位子として導入する場合には、ヒドロキシアリーール化合物2,6-ジ-terf-ブチル-4-メチルフェノールを用いればよい。また、式(I)で示される錯体は、式(II)で表される錯体を2当量のCp' X (X及びCp'は上記のとおりであり、Xとしてはカリウムイオンが好ましい)とテトラヒドロフラ

ン中で反応させることにより収率よく製造することができる。

【0015】これらの触媒を用いたスチレン及び／又はエチレンの重合は、例えば、トルエンなどの不活性溶媒中でモノマー 1 モルに対して 0.0002 ～ 0.005 モル程度、好ましくは 0.001 ～ 0.002 モル程度の量の触媒を用いて行うことができる。モノマーとして用いるスチレンやエチレンとしては、無置換のもの他、フェニル環上や二重結合を構成する炭素原子上に 1 個又は 2 個以上の低級アルキル基やハロゲン原子などの置換基を有するものを用いてもよい。本明細書において「スチレン」及び「エチレン」という用語は、無置換スチレン及び置換スチレン、並びに無置換エチレン及び置換エチレンを包含する概念として用い、これらの物質からなる群から選ばれる 2 種以上のモノマーを適宜組み合わせ用いてもよい。本発明の方法は、特にスチレンとエチレンを共重合するために有用であり、特に、両者をブロック共重合するために極めて有用である。

【0016】溶液中での上記モノマーの濃度は特に限定されないが、例えば、1 ～ 20 % (V/V)、好ましくは 10 % (V/V) 程度の濃度で反応を行うことができる。式 (1) の触媒を用いる場合には重合反応を常圧で行ってもよいが、反応を加圧下に行うことが好ましい。例えば、1,000 気圧以上、好ましくは 2,000 気圧以上、より好ましくは 2,500 気圧程度の加圧下に反応を行えばよい。また、スチレンを重合する際には、反応系内のモノマー濃度を高めることにより、重量平均分子量が 10 万以上、好ましくは 50 万以上の重合体を製造することが可能である。式 (11) の触媒を用いる場合には、重合反応を加圧下に行う必要があり、例えば、1,000 気圧以上、好ましくは 2,000 気圧以上、より好ましくは 2,500 気圧程度の加圧下に反応を行うことができる。重合温度は特に限定されず、室温下ないし 100 °C 程度までの加温下（例えば 60 °C 程度）で重合を行うことができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されることはない。

例 1 : $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (THF)₂ (4.44 g, 7.21 mmol) をテトラヒドロフラン (50 ml) に溶解し、20 ml のテトラヒドロフランに溶解した 2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノール (3.18 g, 14.42 mmol) を加えて室温で 2 時間撹拌した。溶媒を減圧留去して得られた残渣をヘキサンで洗浄し、テトラヒドロフラン／トルエンから再結晶してフェノキシド・サマリウム錯体 $\text{Sm}(\text{OAr})_2$ (THF)₂ (OAr: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxide 配位子: 錯体 1) を黒褐色結晶として得た (4.81 g, 5.97 mmol, 収率 83%)。

Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Sm}$: C, 62.67%; H, 8.76%. Found: C, 62.30%, H, 8.81%.

【0018】上記錯体 $\text{Sm}(\text{OAr})_2$ (THF)₂ (0.805 g, 1.00 mmol) を 10 ml のテトラヒドロフランに溶解し、 Cp^*K (0.35 g, 2.01 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2 ml) に加えて室温で約 18 時間撹拌した。反応液を濾過して母液を減圧濃縮した後、残渣にテトラヒドロフランを加えて析出物を濾去して暗緑色の母液を得た。この母液を濃縮して結晶化させ、さらにテトラヒドロフランを加えて沈殿を濾去して緑褐色の母液を得た。この分液の溶媒を留去して残渣を結晶化させ、得られた結晶を濾取してテトラヒドロフランから再結晶してサマリウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{OAr})\text{Cp}^*\text{K}(\text{THF})_2]$ (ArO: 2,6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェノキシド配位子: 錯体 2) を得た。

Anal. Calcd.: C, 62.72%; H, 8.45%. Found: C, 63.39%, H, 8.11%.

【0019】この錯体の単結晶 (0.40 × 0.35 × 0.20 mm) を X 線解析に付したところ以下の結晶データが得られ、この結晶が $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{OAr})\text{Cp}^*\text{K}(\text{THF})_2]$ を一単位として Cp^* が架橋したポリメリック構造を有していることが確認された。

$a=13.002$ (3); $b=17.202$ (4); $c=10.373$ (6) Å
 $\alpha=91.40$ (3)°; $\beta=103.97$ (3)°; $\gamma=100.38$ (2)°
 単位体積: 2209 (1) Å³; 結晶系: 三斜晶系; 空間群: P-1 (#2)

【0020】例 2

例 1 で得たサマリウム錯体を用いてスチレンの重合、エチレンの重合、及びスチレンとエチレンの共重合を行った。スチレンの重合については、常圧 (1 atm) の反応では、トルエン (12 ml) 中にサマリウム触媒 (0.1 mmol) 及びスチレン (1.2 ml) を含む反応液を用い、加圧下 (2500 atm) の反応では、トルエン (3.5 ml) 中にサマリウム触媒 (0.1 mmol) 及びスチレン (1.5 ml) を含む反応液を用いた。エチレンの重合については、トルエン (10 ml) 中にサマリウム触媒 (0.05 mmol) とエチレン (1 気圧) を含む反応液を用いた。共重合については、トルエン (10 ml) 中にサマリウム触媒 (0.05 mmol)、スチレン (6 ml)、及びエチレン (1 気圧) を含む反応液を用いた。反応温度および反応時間、並びに重合体の収率及び分子量を表 1 に示す (表中のモノマーにおける Si 及び Et はそれぞれスチレン及びエチレンを示し、Si/Et はスチレン及びエチレンの組み合わせを示す)。これらの結果から、上記の二価サマリウム錯体がスチレンの重合、及びスチレンとエチレンの共重合に有用であることが明らかである。

【0021】

【表 1】

錯体	モノマー	温度	P/atm	時間 (h)	収率	$M_w^{(1)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{(1)}$
----	------	----	-------	--------	----	----------------------------	-----------------

7

8

錯体 1 ¹⁾	Si	25℃	2500	2	64%	2.67	1.29
錯体 2 ²⁾	Si	0	1	4	20%	40.7	1.87
"	Si	25	1	4	70%	44.5	2.76
"	Si	60	1	1.5	100%	20.2	2.16
"	Si	25	2500	2	100%	59.5	2.84
"	Et	25	1	0.17	1.55g ³⁾	124.0	2.75
"	Si/Et	25	1	1.5	1.1g ³⁾⁴⁾	21.7	2.30

¹⁾ Sm(OAr)₂(THF)₂; ArO は 2,6-di-tert-Bu-4-Me-phenoxy基

²⁾ [Cp^{*} Sm(OAr) Cp^{*} K(THF)₂]; ArO は 2,6-di-tert-Bu-4-Me-phenoxy基

³⁾ 生成物の重量平均分子量

⁴⁾ 生成物の数平均分子量

⁵⁾ 生成物の収量(g)

⁶⁾ スチレン/エチレン=0.65

[0 0 2 2]

【発明の効果】本発明の方法によれば、二価サマリウム錯体を用いてスチレン及び/又はエチレンの重合を効率

的に行うことができる。特に、本発明の方法によれば、従来ほとんど報告がないスチレン及びエチレンのプロック共重合を行うことができるので有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

//(C08F210/02

212:08)

BEST AVAILABLE COPY